

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

半導体デバイス製造プロセス用
フッ化水素酸濃度モニタ
CM-100シリーズ
－電気伝導率ではかる－

Hydrofluoric Acid Monitor for Semiconductor
Manufacturing Process CM-100 Series
－Measure with Electro-conductivity－

福嶋良助・隅田晋一

Ryousuke FUKUSIMA, Shinichi SUMIDA

(Pages 35-39)

株式会社 堀場製作所

半導体デバイス製造プロセス用フッ化水素酸濃度モニタ CM-100シリーズ —電気伝導率ではかる—

Hydrofluoric Acid Monitor for Semiconductor Manufacturing Process CM-100 Series —Measure with Electro-conductivity—

福嶋 良助・隅田 晋一

Ryousuke Fukushima, Shinichi Sumida

【要旨】

ますます高密度化が進む半導体デバイスの製造プロセスでは、各種の計測機器を使った工程の厳密な管理が一層重要になっている。なかでも、ウエハの洗浄工程に用いられるふっ化水素酸濃度モニタは、デバイス製造の歩留まり維持・向上のために不可欠なオンライン計測器となっている。本稿では、当社の電気伝導率式のフッ化水素酸濃度モニタCM-100シリーズの測定原理、特長、応用例などを紹介する。

Abstract

Precise process control utilizing various types of analytical instruments is of vital importance in the semiconductor industry, especially in the ULSI manufacturing process. An on-line monitor for measuring the concentration of the hydrofluoric acid used in the cleaning process is necessary to maintain and improve the yield of semiconductor devices. This paper discusses principle of operation, functions, and features of the CM-100 hydrofluoric acid monitor and some examples of its practical applications in the manufacturing process.

1. はじめに

溶液の電気伝導率を測る方法は、電気化学計測技術として各分野で広く利用されている。

その用途は純水の純度監視や、河川・飲料水の水質監視、水耕栽培や養殖産業における水質監視、さらに薬品の純度監視など、各種の分野で使用されている。電気伝導率センサの構造や、計測データの処理方法は、おのおのの測定対象成分条件ごとに工夫され、最適な方法が用いられている。本稿では、測定条件の厳しい半導体デバイス製造プロセスで使用されているふっ化水素酸モニタの動作原理と特長について紹介する。

2. 半導体デバイス製造プロセスふっ酸濃度モニタ

LSIの高集積化は留まることなく進み、現在DRAMでは4M、16Mビットの量産体制が確立されており、さらに次世代の64M、128Mビットの試作・開発が数多く発表されている。また、半導体プロセスの要素技術の研究はさらに一層の高集積化を目指しており、今後超微細加工技術が進むのに合わせ、ますます超清浄化技術の高度化も追及されていくことが予想される。

一方、LSI製造プロセスの自動化も大幅に進められており、搬送システムを始め、多くのプロセスが自動化されてきている。自動化のメリットは、クリーンルーム内の人間による汚染を避けること、各プロセスの処理条件を一定にすることにより歩留まりが向上し、生産コストの低減に寄与することである。しかし、プロセスを自動化するためには、最適のプロセス条件を見出し、それを制御することが不可欠である。このために、各プロセスを左右する重要なパラメータを定量的に把握できるセンサが必要となる。

本稿で紹介するふっ化水素酸濃度モニタCM-100(図1)は、ウエットプロセスの中でも最もよく使われているふっ化水素酸による洗浄工程に使用される。ふっ化水素酸洗浄工程では、ふっ化水素酸の濃度を最適にした条件下で確実に洗浄を行い、さらにウエットステーションの自動化を可能にするものとしてCM-100シリーズが期待され、実用化できるものだとの評価をいただいている。

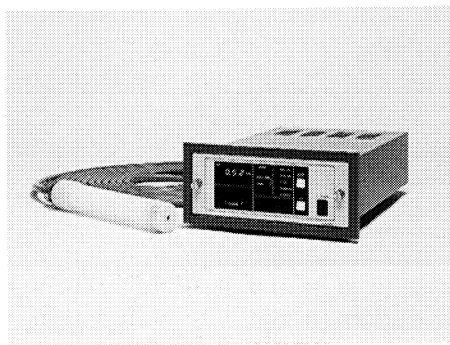


図1 フッ化水素酸濃度モニタ CM-100シリーズ
Hydro-fluoric Acid Concentration Monitor
CM-100 Series

3. 半導体プロセス用としての条件

CM-100シリーズは半導体デバイス製造プロセス用として使うために、次の条件を満たすように設計・製作されている。

- ①センサは、ふっ化水素酸水溶液に直接浸漬して用いるために、洗浄液を汚染するような有害不純物の溶出がないこと。
- ②センサは、洗浄槽に漬けて使用する浸漬タイプと、洗浄液の循環フローに組み込める流通タイプを用意し、用途により選べること。
- ③既設のウエットステーションにも容易に組み込めること。
- ④ふっ化水素酸の濃度を制御するために上・下限警報が出ること。

中でも最も重要な条件は①項である。ウエットステーションでは、センサが洗浄液と直接接触するため、センサからの汚染を避け、また洗浄能力が劣化するのを防ぐため、電極本体をポリホルムアルデヒド(Polyformaldehyde:PFA)樹脂で完全にモールドしている。

4. 測定原理

ふっ化水素は水と混合するとその一部は解離しイオン化する。ふっ化水素酸水溶液の電気伝導率とふっ化水素酸濃度との間には相関関係があり、電気伝導率を測定することにより、ふっ化水素酸濃度を求めることが可能である。本モニタの電気伝導率センサは電磁誘導式を採用しており、検出原理の模式図を図2に示す。

PFA樹脂のケースには、一对の環状ソレノイド(励磁用コイル T_1 と、検出用コイル T_2)がモールドされている。これらの環状ソレノイドを導電性の試料溶液中に浸

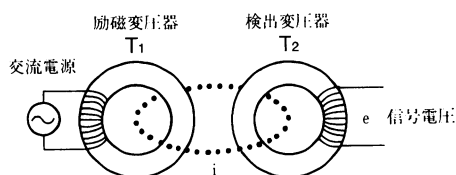


図2 電磁誘導式電気伝導率センサの原理
Principle for conductivity sensor using
electro-magnetic induction

漬すると、試料溶液が2つのソレノイドに対しておのおのと交わる閉回路を構成する。従って一方のコイルT₁に一定の交流電流を流すと、同コイルのコアに一定の磁界が発生し、試料溶液には試料水の電気伝導率に応じた電流 i が流れる。さらにもう一方のコイルT₂には電流 i に応じた磁界が発生し、誘導起電力 e が生じる。この誘導起電力を測定すると試料溶液の電気伝導率が測定でき、あらかじめ作成しておいた電気伝導率とふっ化水素酸との関係曲線(検量線)からふっ化水素酸の濃度を求めることができる。図3に浸漬形ふっ化水素酸センサの構造を示す。

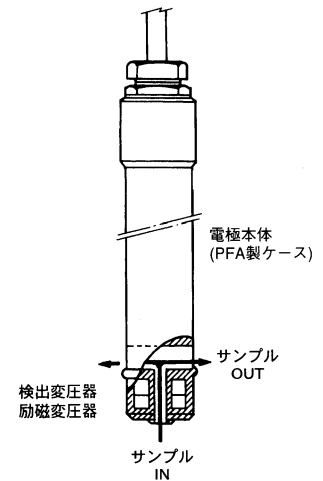


図3 浸漬形ふっ化水素酸センサの構造
Structure of dip-type hydro-fluoric acid sensor

5. ふっ化水素酸濃度と電気伝導率

ふっ化水素酸濃度と電気伝導率の関係曲線(検量線)を図4に示す。0.2%付近より高い濃度では直線で、水溶液中でのふっ化水素の解離定数が一定になっている。しかし、濃度が0.1以下の低い所では図5のように非線形となる。これは、ふっ化水素酸は極めて低い濃度ではそのほとんどが解離してイオン化するのに対し、濃度上昇とともに解離する割合は低くなり、やがて一定の値(0.2%以上の直線領域)になるためである。

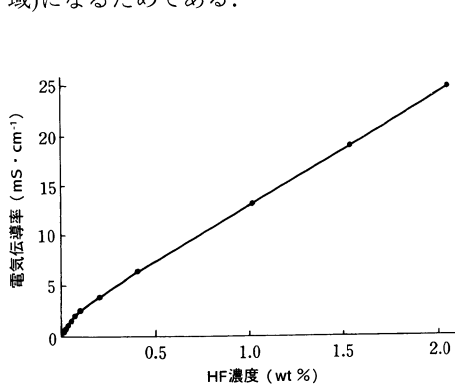


図4 ふっ化水素酸濃度-電気伝導率検量線
Correlation graph between hydro-fluoric acid concentration and electro-conductivity

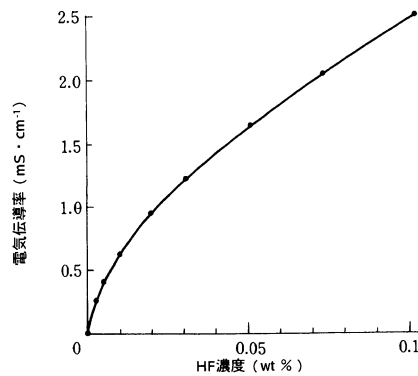


図5 低濃度領域におけるふっ化水素酸濃度-電気伝導率検量線
Correlation graph between hydro-fluoric acid concentration and electro-conductivity at low concentration range

実際の測定ではこの関係曲線を用いて、電気伝導率の測定からふっ化水素酸濃度を算出している。

一方、ふっ化水素酸水溶液の電気伝導率は、他の電解質水溶液と同じように液温によって影響を受ける。濃度の異なるふっ化水素酸水溶液の温度影響を図6に示す。20℃~30℃においては、各濃度ともほぼ近い値を示しており、温度係数は約0.72%/℃と比較的小さい。一般に、半導体ウエットプロセスでは、ふっ化水素酸の洗浄液は25℃±2℃にコントロールされている場合が多く、測定誤差は測定値の1.5%以下となり、特別な温度補償を行わなくても、実用上大きな支障にはならない。

6. センサの形状と応用例

本モニタのセンサは二種類用意されており、用途によって選択できる。

一つは浸漬形(ディップタイプ)で、外形を図7に示す。ディップタイプをウエットステーションに取り付ける場合には、洗浄槽からオーバーフローした外槽に取り付けることが多い。このセンサは持ち運びが簡単にできることから、ふっ化水素酸洗浄液の簡易チェック用に用いられている。

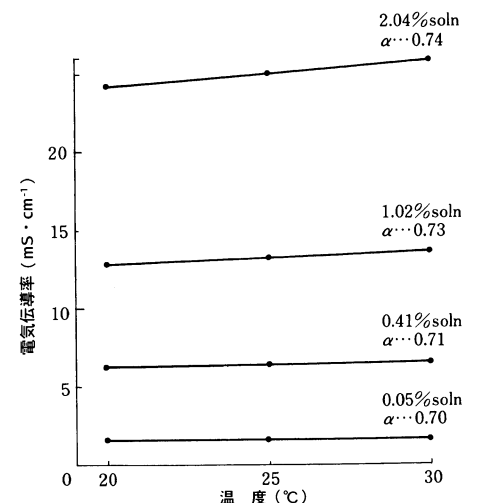


図6 ふっ化水素酸の電気伝導率の温度影響
Temperature dependency for electro-conductivity of hydro-fluoric acid

もう一つのセンサは流通形(フロースルータイプ)で、外形を図8に示す。流通タイプは、ディップタイプよりさらにコンパクトな構造で、ウエットステーションのふっ化水素酸循環濾過ループ内に取り付けるのに最適である。センサと配管の取合いは、3/4インチのPFAチューブで行い、重量は約0.9kgと軽量で、配管自体でセンサを保持することもできる。ただし、センサの取り付け方向は試料が下部から入り、上部へ流れ得るようにする必要がある。

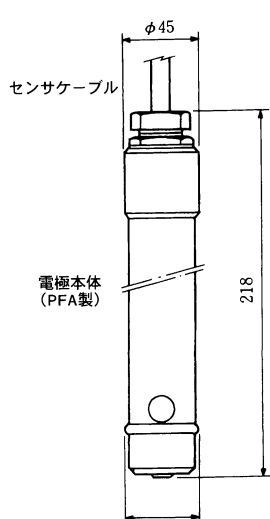


図7 浸漬形電気伝導率センサ
Electro-conductivity sensor
(dip-type)

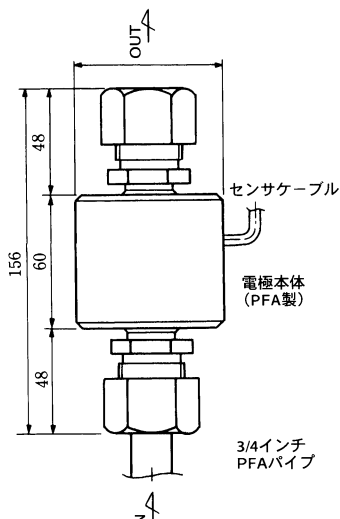


図8 流通形電気伝導率センサ
Electro-conductivity sensor
(flow through type)

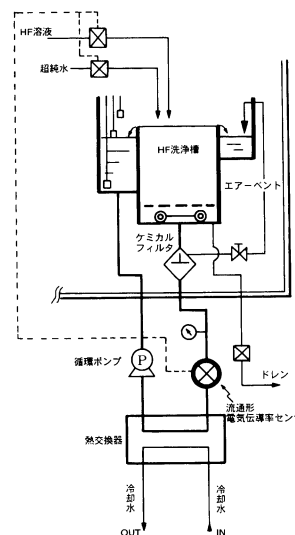


図9 流通形ふっ化水素酸濃度計のウエットステーションへの組込み例
Installation example of hydro-fluoric acid
(on line type) in wet station

図9は流通タイプのセンサを使用したウエットステーションの一例である。この洗浄システムでは、循環フローのサーキュレータからの出口とケミカルフィルタの間にセンサを取り付けている。また本モニタの上限・下限警報接点を利用して、フッ化水素酸の濃度を自動的に制御しており、最も進んだ自動化の一例と言える。CM-100シリーズの主な仕様を表1に示す。

名称	フッ化水素酸濃度モニタ
形式名	CM-100(浸漬形)、CM-110(流通形)
測定原理	電気伝導率測定
測定範囲	0.00~1.00/5.00%
再現性	±2%F.S以内
応答性	95%応答 5秒以内(同一温度にて)
表示	HF濃度 最小分解能0.01%
外部出力	HF濃度 DC4~20mA標準 警報出力 上限・下限警報
センサの種類	
浸漬形	PFAモールド 温度補償なし
浸漬形	PFAモールド 温度補償付
流通形	PFAモールド 温度補正なし
流通形	PFAモールド 温度補正付

表1 CM-100シリーズの主な仕様
Specifications for CM-100

7. 他の電解質が共存する場合

CM-100シリーズでは電気伝導率の測定値をふっ化水素酸濃度に換算し表示しているため、試料の中に他の電解質が共存しているような場合には、その電解質による影響もプラスされて濃度換算してしまう。たとえば、バッファードふっ酸のようにアンモニウムイオンが共存していたり、強電解質の塩酸が共存するような場合などでは正の誤差が生じる。また、半導体プロセスで使用されるHF-H₂O₂-H₂O系のような場合には、過酸化水素が共存しているために、HF-H₂O系のふっ化水素酸濃度と電気伝導率の関係は損なわれるが、H₂O₂濃度とHF濃度の間には良い相関関係がある(図10, 表2)。したがって、H₂O₂濃度を把握しておけば、ふっ化水素酸濃度モニタとして十分に利用が可能である。

複雑な電解質を含む系の中でふっ素イオンだけを選択的に測定するような場合には、当社で販売しているふっ素電極を用いて測定する方法もある。なお、この測定方法ではpH調整剤(TISAB等)を用いることが必要となり、また、電極本体から不純物の溶出を考慮して、測定系を考える必要がある。なお、イオン電極計測法は本誌の別稿『工業計器へのイオン電極の応用』に詳しく報告しているので参照したい。

8. おわりに

本稿では、電気伝導率を測定しプロセスを管理する応用例として先端産業の一つである半導体分野での使用例を紹介した。

今後、LSI製造プロセスの中でも、微細加工技術を向上させるためには装置の自動化は不可欠で、処理条件を厳しく管理するための最適なセンサ技術の選択が、その信頼性を大きく左右するのであろう。ここで紹介したふっ化水素酸濃度モニタは、早い応答性を生かし、洗浄槽の処理条件を定量化し、上・下限警報とともに信頼性の高い自動洗浄装置の実現にお役に立つものと考えている。

この他導電率計測の面白い利用例としては、ミカンの“すっぱさ(酸度)”を測ることもある。このように電気伝導率の測定は、データ処理の方法を上手に使用することでより広い分野での応用が可能であるものと期待している。

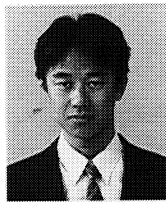
参考文献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K 0102-1986.



福嶋 良助
Ryousuke Fukushima

環境・工業計測開発部 係長
1973年入社
液体計測装置の研究開発に従事



隅田 晋一
Shinichi Sumida

環境・工業計測開発部
1990年入社
液体計測装置の研究開発に従事

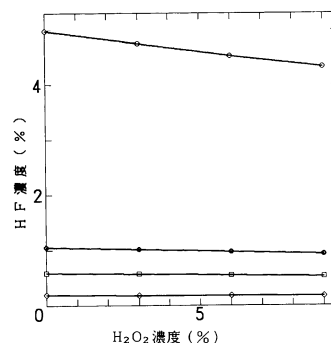


図10 HF-H₂O₂-H₂O系においてH₂O₂がHF濃度の測定値におよぼす影響
Measured hydro-fluoric acid concentration effected by H₂O₂ in HF-H₂O₂-H₂O

H ₂ O ₂ 濃度	0%	3%	6%	9%	関係式*
HF濃度	4.98	4.75	4.53	4.33	$X_y = X_0 (1 - 0.0146y)$
	1.05	1.01	0.97	0.93	$X_y = X_0 (1 - 0.012y)$
	0.59	0.57	0.55	0.53	$X_y = X_0 (1 - 0.010y)$
	0.19	0.18	0.18	0.17	$X_y = X_0 (1 - 0.010y)$

表2 HF-H₂O₂-H₂O系においてH₂O₂がHF濃度の測定値におよぼす影響
Measured hydro-fluoric acid concentration effected by H₂O₂ in HF-H₂O₂-H₂O

- * X_y … H₂O₂y%存在下における濃度指示値
 X_0 … H₂O₂が存在しない場合の濃度指示値
y… H₂O₂濃度

